

PRODUCTION OF STYRENE POLYMER WITH FUNCTIONAL GROUP AT ONE MOLECULAR END

Patent number: JP10287702
Publication date: 1998-10-27
Inventor: OGAWA TETSUO; SEKO KENJI
Applicant: KANSAI PAINT CO LTD
Classification:
- **international:** C08F2/38; C08F4/04; C08F8/00; C08F12/08
- **european:**
Application number: JP19970108394 19970411
Priority number(s):

Report a data error here**Abstract of JP10287702**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for producing a styrene polymer which has a carboxyl, hydroxyl, or free-radical-polymerizable unsatd. group at one molecular end and which itself is a useful material for or which, when reacted, gives a useful material for imparting a high preformance or function to various polymer materials.

SOLUTION: A styrene monomer alone or a mixture thereof with other comonomers is polymerized or copolymerized in the presence of a free-radical compd. and an azoic free-radical initiator having a carboxyl or hydroxyl group, and, if necessary, the resultant polymer is reacted with a compd. having both a carboxyl- or hydroxylreactive group and a free-radical-polymerizable unsatd. group.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

2FST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-287702

(43)公開日 平成10年(1998)10月27日

(51)Int.Cl.⁸
C 0 8 F 2/38
4/04
8/00
12/08

識別記号

F I
C 0 8 F 2/38
4/04
8/00
12/08

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平9-108394

(22)出願日 平成9年(1997)4月11日

(71)出願人 000001409
関西ペイント株式会社
兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(72)発明者 小川 哲夫
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内
(72)発明者 濱古 健治
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内
(74)代理人 弁理士 小田島 平吉 (外2名)

(54)【発明の名称】 片末端に官能基を有するスチレン系重合体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 それ自体あるいはそれを反応させて得られる重合体が各種高分子材料の高性能化や高機能化のための有力な素材となる、片末端にカルボキシル基、水酸基またはラジカル重合性不飽和基を有するスチレン系重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 フリーラジカル化合物と分子内にカルボキシル基または水酸基を有するアゾ系ラジカル重合開始剤の存在下に、スチレン系モノマーまたはスチレン系モノマーと他のコモノマーを重合または共重合し、そして必要に応じて、得られる重合体をさらに、分子内にカルボキシル基または水酸基と反応し得る官能基とラジカル重合性不飽和基とを同時に有する化合物と反応させることを特徴とする片末端にカルボキシル基、水酸基またはラジカル重合性不飽和基を有するスチレン系重合体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フリーラジカル化合物と分子内にカルボキシル基または水酸基を有するアゾ系ラジカル重合開始剤の存在下に、ステレン系モノマーまたはステレン系モノマーと他のコモノマーを重合または共重合することを特徴とする片末端にカルボキシル基または水酸基を有するステレン系重合体の製造方法。

【請求項2】 片末端にカルボキシル基または水酸基を有するステレン系重合体を、分子内にカルボキシル基または水酸基と反応し得る官能基とラジカル重合性不飽和基とを同時に有する化合物と反応させることを特徴とする片末端にラジカル重合性不飽和基を有するステレン系重合体の製造方法。

【請求項3】 片末端にカルボキシル基または水酸基を有するステレン系重合体を、カルボキシル基または水酸基と反応し得る官能基を分子内に1個以上有する重合体と反応させることを特徴とするブロックまたはグラフト共重合体の製造方法。

【請求項4】 片末端にラジカル重合性不飽和基を有するステレン系重合体を、ラジカル重合性不飽和モノマーと重合または共重合することを特徴とするグラフト共重合体の製造方法。

【請求項5】 数平均分子量が500～1,000,000の範囲内にある片末端にカルボキシル基または水酸基を有するステレン系重合体を製造する請求項1記載の方法。

【請求項6】 重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が2より小さい片末端にカルボキシル基または水酸基を有するステレン系重合体を製造する請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、それ自体あるいはそれを反応させて得られる重合体が各種高分子材料の高性能化や高機能化のための有力な素材となる、片末端にカルボキシル基、水酸基またはラジカル重合性不飽和基を有するステレン系重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来技術及びその課題】 高分子材料の高性能化や高機能化を目的とした片末端に官能基を有する重合体の利用は一般に広く行われている。この片末端に官能基を有する重合体の製造方法としては、イオン重合法またはラジカル重合法を利用する方法が代表的である。

【0003】 イオン重合法を利用した方法は、重合体の片末端にのみ不飽和基やその他の官能基を導入することができ、さらに得られる重合体の構造を制御することができるが、用いることのできるモノマーの種類に制限があり、しかも、イオン重合の際、反応系に活性プロトンまたは塩基性の化合物などの不純物が混入すると重合が進行しなかったり、所望の構造のものが得られないこと

がある等の欠点がある。

【0004】 また、ラジカル重合法は不純物の影響が少なく、ラジカル重合法を利用した片末端に官能基を有する重合体の製造例は多数報告されており、その一部は実用化されている。例えば、ラジカル重合の際に連鎖移動剤を添加して片末端に官能基を有する重合体を合成する方法が知られており、この重合体は場合によりさらにこの官能基と反応する官能基と不飽和基を併せ持つ不飽和单量体と反応させて片末端に不飽和基を有するマクロモノマーとされる。具体的には、メルカブト酢酸の存在下にメチルメタクリレート等のラジカル重合性モノマーを重合させ、ラジカル重合連鎖移動により片末端にカルボキシル基を有する重合体を得、続いてメタクリル酸グリシルを付加反応させるによりマクロモノマーを得る方法が提案されている（特公昭43-11224号公報、特公昭43-16147号公報等）。この方法で得られる片末端に官能基を有する重合体またはマクロモノマーは、比較的簡便な設備で製造できるという長所があるが、一般に、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)によって表現される「分子量分布」が2以上と広く、また、官能基の導入率を90%以上にすることも困難であり、官能基の導入率を90%以上にしようとすると両末端官能基のポリマーが生成してしまうことがある等の問題がある。

【0005】 一方、特開平6-199916号公報には、リビングラジカル重合法が開示されており、また、Macromolecules, 28, 2993-2995 (1995) には、上記のリビングラジカル重合法を利用して、重合体の片末端にヒドロキシル基やアミノ基を効率良く導入する方法が報告されている。すなわち、該文献には、末端にヒドロキシル基を有する重合体は、過酸化物系ラジカル重合開始剤と2,2,6,6-テトラメチル-1-ビペリジニロオキシフリーラジカル（以下、「TEMPO」と略記する）を用いるリビングラジカル重合で得られた重合体の末端のエステル基を加水分解して得られ、また、末端にアミノ基を有する重合体は、ターシャリーブトキシカルボニル（以下、「t-BOC」と略記する）基で保護したアミノ基を有するラジカル重合開始剤とTEMPOを用いたリビングラジカル重合法により重合体を得、続いてこの保護基を化学的な手段で切り離すことにより製造することが記載されている。

【0006】 しかしながら、上記の方法は重合後に化学的な後処理を必要とし、製造操作上および目的とする片末端に官能基を有する重合体に不純物が混入する恐れがあり、好ましくない。このような背景から、化学的な後処理を経ないで片末端に官能基を有する重合体を製造するための簡便な方法の開発が望まれている。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記問題点を解決するために銳意研究を重ねた結果、今回、フリ

一ラジカル化合物と、特定のアゾ系ラジカル重合開始剤とからなる触媒系の存在下に、ステレン系モノマーまたはステレン系モノマーと他のコモノマーを重合または共重合することによって、重合体への官能基の導入率が高く、かつ重合体の片末端のみに選択的に官能基を導入できることを見出した。また、該重合体を用いると、他の重合体と効率よく反応させることができ、更に、不飽和基を導入してマクロモノマーとすることも容易であり、かつ他のモノマーと反応させることによりグラフトポリマーを効率よく製造することができ、重合体の性能の向上に大きく貢献できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】かくして、本発明によれば、フリーラジカル化合物と分子内にカルボキシル基または水酸基を有するアゾ系ラジカル重合開始剤の存在下に、ステレン系モノマーまたはステレン系モノマーと他のコモノマーを重合または共重合することを特徴とする片末端にカルボキシル基または水酸基を有するステレン系重合体の製造方法が提供される。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の方法について更に詳細に説明する。

【0010】本発明において使用されるフリーラジカル化合物は、室温および重合条件下で単独で安定な遊離基として存在し、そして重合反応中には生長末端ラジカルと反応して再解離可能な結合を生成することができる化合物であり、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニロキシフリーラジカル (TEMPO)、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニロキシフリーラジカル (4-ヒドロキシTEMPO)、3-カルバモイル-2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジン-1-イロキシフリーラジカル、3-カルバモイル-2, 2, 5, 5-テトラメチル-3-ピロリン-1-イロキシフリーラジカル、ジ- τ -ブチルニトロキシドフリーラジカル、2, 6-ジ- τ -ブチル- α -(3, 5-ジ- τ -ブチル-4-オキソ-2, 5-シクロヘキサジエン-1-イリデン)- ρ -トリロキシフリーラジカル (ガルビノキシルフリーラジカル)、2, 2-ジ(4- τ -オクチルフェニル)-1-ピクリルヒドラジルフリーラジカル (DPPH) 等が挙げられる。

【0011】本発明において上記フリーラジカル化合物と組合させて使用される分子内にカルボキシル基または水酸基を有するアゾ系ラジカル重合開始剤は、分子内にカルボキシル基または水酸基を有するかぎり特に制限されるものではなく、例えば、ビニル化合物のラジカル重合に際して通常使用されるものを使用することが可能である。

【0012】しかして、分子内に水酸基を含有するアゾ系ラジカル重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス [N-(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチル

プロピオンアミジン] ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス [N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン] ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス [2-(5-ヒドロキシ-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリジン-2-イル) プロパン] ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス [2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル] プロパン] ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス [2-メチル-1, 1-ビス (ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル] プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス [2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-1-プロパンアミド]、2, 2'-アゾビス [2-(ヒドロキシメチル) プロピオンニトリル]、2, 2'-アゾビス [2-メチル-N-[1, 1-ビス (ヒドロキシメチル) エチル] プロピオンアミド] 等を挙げることができ、これらは単独でまたは2種以上混合して用いることができる。

【0013】また、分子内にカルボキシル基を含有するアゾ系ラジカル重合開始剤としては、例えば、4, 4'-アゾビス (4-シアノ吉草酸) 等を挙げることができ、「VA-548」、「VA-558」、「VA-059」、「VA-060」、「VA-080」、「VA-082」、「VA-086」、「VA-077」、「V-501」、「VF-077」(以上、和光純薬工業(株) 製品) 等の商品名で市販品として入手することができる。これらは単独でまたは2種以上混合して用いることができる。

【0014】これらの分子内にカルボキシル基または水酸基を有するアゾ系ラジカル重合開始剤は、前述のフリーラジカル化合物1モルに対して一般に0.05~5モル、好ましくは0.1~3モル、さらに好ましくは0.2~2モルの範囲内で用いることができる。

【0015】本発明は、以上に述べたフリーラジカル化合物と分子内にカルボキシル基または水酸基を有するアゾ系ラジカル重合開始剤の存在下にステレン系モノマーまたはステレン系モノマーと他のコモノマーをラジカル(共)重合させる点に特徴があり、このラジカル(共)重合は例えば次のようにして行うことができる。

【0016】本発明に従い重合反応を行なう場合、一般に、先ず最初にステレン系モノマー、フリーラジカル化合物およびラジカル重合開始剤を混合しておき、約60°C~約110°C間の温度で、10分ないし6時間の予備反応を行うことが好ましい。この予備反応を行わない場合には、得られるステレン系重合体の分子量分布が広くなったり、分子量を制御することが困難になることがある。ついで、約110°C~約150°C間の温度で搅拌しながら重合反応を行うことができる。共重合反応の場合には、上記ステレン系モノマー、フリーラジカル化合物およびラジカル重合開始剤の予備反応の後、コモノマーを加えて約110°C~約150°C間の温度で搅拌しなが

ら重合反応を行うことが好都合である。また、スチレン系モノマーを先に添加してその重合を行ない、重合途中に他のコモノマーを反応系に加えてさらに重合反応を行なうこともでき、これによってブロック共重合体を製造することができる。上記の重合反応は、通常、反応液中に窒素やアルゴン等の不活性ガスを吹き込みながら行なうことが好ましい。また、必要に応じて有機溶剤を用いてもよく、使用しうる有機溶剤としては、例えば、キレン、トルエン等の芳香族溶剤；*n*-ブタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル系溶剤などが挙げられる。

【0017】また、本発明に従い重合反応を行なう場合、更に、りん化合物、アルミニウム化合物およびホウ素化合物から選ばれる化合物の1種又は2種以上を併用することにより、重合速度を速くすることができる。

【0018】その際に使用しうるりん化合物としては、3価又は5価のりんを含有する有機りん化合物が含まれ、例えば、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリ-*n*-プロピルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ-*n*-ブチルホスフィン、トリイソブチルホスフィン、トリ-*s*ec-ブチルホスフィン、トリ-*t*-ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、ジメチル(フェニル)ホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、ジシクロヘキシルホスフィン、トリ-*n*-ヘキシルホスフィン、トリ-*n*-オクチルホスフィン、トリ-*o*-トリルホスフィン、トリ-*m*-トリルホスフィン、トリ-*p*-トリルホスフィン、ジシクロ(エチル)ホスフィン、ジシクロ(フェニル)ホスフィン、クロロジフェニルホスフィン、テトラフェニルジホスフィン、ビス(ジフェニルホスフェノ)メタン、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン等のホスフィン類；トリ-*n*-ブチルホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィンオキシド、トリ-*n*-オクチルホスフィンオキシド等のホスフィンオキシド類；亜りん酸トリメチル、亜りん酸ジメチル、亜りん酸トリエチル、亜りん酸ジエチル、亜りん酸トリイソブチル、亜りん酸トリ-*n*-ブチル、亜りん酸トリフェニル、亜りん酸ジフェニルイソデシル、亜りん酸フェニルジイソデシル、亜りん酸ジフェニルイソオクチル、亜りん酸フェニルジイソオクチル、亜りん酸トリイソオクチル、亜りん酸トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)、亜りん酸サイクリックネオベンタンテトライ

ルビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)、亜りん酸2,2-メチレンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニルオクチル)、亜りん酸4,4'-ブチルデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェニルジトリデシル)、ジ亜りん酸ジステアリルペントエリスリトール、ジ亜りん酸ジイソデシルペントエリスリトール等の亜りん酸エステル類；ヘキサメチルホスホラストリアミド、ヘキサエチルホスホラストリアミド等のホスホラスマミド類；りん酸トリメチル、りん酸トリエチル、りん酸トリ-*n*-ブチル、りん酸トリフェニル等のホスフェート類；ヘキサメチルホスホリックトリアミド等のホスホリックトリアミド類等が挙げられ、好ましくは3価のりん化合物であるホスフィン類、亜りん酸エステル類およびホスホラスマミド類から選ばれる化合物、さらに好ましくは亜りん酸エステル類、特に亜りん酸トリフェニル、亜りん酸ジフェニルイソデシル、亜りん酸フェニルジイソデシル、亜りん酸ジフェニルイソオクチル、亜りん酸フェニルジイソオクチル、亜りん酸ジ(ノニルフェニル)ジノニルフェニル、亜りん酸トリ(ノニルフェニル)等が用いられる。また、5価のりん化合物であるホスフィンオキシド類、ホスフェート類およびホスホリックトリアミド類も好適に使用される。りん化合物として最も好ましいものは、亜りん酸トリフェニルに代表される亜りん酸エステル類である。

【0019】アルミニウム化合物としては、例えば、アルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリ-*n*-ブトキシド、アルミニウムトリ-*s*ec-ブトキシド、アルミニウムトリ-*t*-er-*t*-ブトキシド等が挙げられる。

【0020】ホウ素化合物としては、例えば、トリメトキシボラン、トリエトキシボラン、トリイソプロポキシボラン、トリフェノキシボラン等が挙げられる。

【0021】上記の化合物はフリーラジカル化合物1モルに対して一般に0.1～2.0モル、好ましくは0.3～1.0モルの範囲内で使用することができる。

【0022】また、上記の化合物は、スチレン系モノマー、フリーラジカル化合物及びラジカル重合開始剤を混合し、約60℃～約110℃間の温度で10分ないし6時間の予備反応を行い、ついで約110℃～約150℃間の温度で搅拌する際に添加してもよい。

【0023】本発明において(共)重合に用いられるスチレン系モノマーとしては、例えば、スチレン、*N,N*-ジメチルアミノスチレン、アミノスチレン、ヒドロキシスチレン、メトキシスチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、*t*-ブチルスチレン、フルオロスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、ヨードスチレン、カルボキシルスチレン、エチルカルボキシスチレン、メチルカルボキシスチレン、トリフルオロメチルスチレン、シアノスチレン、ニトロスチ

ン、プロモスチレン、クロロメチルスチレン、グリシジロキシスチレン、ステレンスルホン酸ナトリウム、ステレンスルホン酸カリウム等のスチレン又はスチレンのオルソー、メターまたはパラ-置換体等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上混合して用いることができる。

【0024】また、上記スチレン系モノマーと共に重合させうるコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、スマル酸等のカルボキシル基含有不飽和单量体；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水基含有不飽和单量体；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸の炭素数2～8のヒドロキシアルキルエステル；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどのポリエーテルポリオールと（メタ）アクリル酸などの不飽和カルボン酸とのモノエステル；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどのポリエーテルポリオールと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどの水酸基含有不飽和モノマーとのモノエーテル； α 、 β -不飽和カルボン酸と、カージュラE 10（シェル石油化学

（株）、商品名）や α -オレフィンエポキシドのようなモノエポキシ化合物との付加物；グリシジル（メタ）アクリレートと酢酸、プロピオン酸、 p - t -ブチル安息香酸、脂肪酸類のような一塩基酸との付加物；無水マレイン酸や無水イタコン酸のごとき酸無水基含有不飽和化合物と、エチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールなどのグリコール類とのモノエステル化物またはジエステル化物；ヒドロキシエチルビニルエーテルのごときヒドロキシアルキルビニルエーテル類；3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートのような塩素を含んだ水酸基含有单量体；アリルアルコール；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸（ n -、 i -もしくは t -）ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸 n -オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n -ブロピル、メタクリル酸イソブロピル、メタクリル酸（ n -、 i -もしくは t -）ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸アダマンチル等の（メタ）アクリル酸の炭素数1～24のアルキルエステル又はシクロアル

キルエステル；アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸メトキシブチル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシブチル、メタクリル酸エトキシブチル等の（メタ）アクリル酸の炭素数2～18のアルコキシアルキルエステルなどの（メタ）アクリル酸エステル類；スマル酸ジメチル、スマル酸ジエチル、スマル酸ジブロピル、スマル酸ジブチル等のスマル酸ジアルキルエステル類；エチルビニルエーテル、 n -ブロピルビニルエーテル、イソブロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、 t - e - r - t -ブチルビニルエーテル、ベンチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル等の鎖状アルキルビニルエーテル類；シクロヘキサンビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のシクロアルキルビニルエーテル類；フェニルビニルエーテル、トリビニルエーテル等のアリールビニルエーテル類、ベンジルビニルエーテル、フェネチルビニルエーテル等のアラルキルビニルエーテル類；アリルグリシジルエーテル、アリルエチルエーテル等のアリールエーテル類；エチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、ブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどのオレフィン系化合物及びジエン化合物； α -メチルスチレン、フェニル（メタ）アクリレート、フェニルエチル（メタ）アクリレート、フェニルブロピル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-アクリロイルオキシエチルハイドロゲンタレート、2-アクリロイルオキシプロピルハイドロゲンタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロハイドロゲンタレート、2-アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロハイドロゲンタレート、 p - t - e - r - t -ブチル-安息香酸と（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチルとのエステル化物、ジシクロベンテニル（メタ）アクリレートなどの炭化水素環含有不飽和单量体；（メタ）アクリル酸2-イソシアネートエチル、 m -イソブロペニル- α 、 α -ジメチルベンジルイソシアネート等のイソシアネート基含有不飽和单量体；N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N- t -ブチルアミノエチル（メタ）アクリレートなどの含窒素アルキル（メタ）アクリレート；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N- n -ブロトキシメチル（メタ）アクリルアミド等の重合性アミド類；2-ビニルピリジン、1-ビニル-2-ビロイドン、4-ビニルピリジンなどの芳香族含窒素モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の重合性

ニトリル；アリルアミン、（メタ）アクリロイルモルホリンなどの含窒素不飽和単量体；トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル（メタ）アクリレート、ヘプタデカフルオロデシル（メタ）アクリレート等のフッ化アルキル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、2-メチルグリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート等のグリシジル基含有ビニル系単量体；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリプロポキシシラン等のアルコキシシリル基含有ビニル系単量体等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上混合して用いることができる。

【0025】なお、上記のモノマーのうち、分子内にカルボキシル基を有するアゾ系ラジカル重合開始剤を使用するときは、カルボキシル基およびカルボキシル基と反応可能な官能基を有するモノマーを使用することは好ましくなく、また、分子内に水酸基を有するアゾ系ラジカル重合開始剤を使用するときは、水酸基および水酸基と反応可能な官能基を有するモノマーを使用することは好ましくない。

【0026】上記のモノマーは合計で、前記のフリーラジカル化合物1モルに対して一般に5~10,000モル、好ましくは10~2,000モルの範囲内の比率で用いることができる。

【0027】以上述べた本発明の方法によれば、片末端にカルボキシル基または水酸基を有する分子量分布の狭い、通常、重量平均分子量（M_w）と数平均分子量（M_n）の比（M_w/M_n）が2より小さい、好ましくは1.6以下の、好ましくは単分散のスチレン系重合体もしくは共重合体を製造することができる。また、本発明の方法によれば、一般に、数平均分子量（M_n）が500~1,000,000、好ましくは500~200,000の範囲内にある片末端にカルボキシル基または水酸基を有する分子量分布の狭いスチレン系重合体を容易に製造することができる。

【0028】さらに、本発明の方法によれば、重合反応の途中で反応を停止させて精製することにより、片末端にカルボキシル基または水酸基を有するスチレン系重合体を未反応のモノマーと分離した状態で得ることもできる。

【0029】本発明の片末端にカルボキシル基または水酸基を有するスチレン系重合体は、これらの官能基と反応することができる官能基とラジカル重合性不飽和基とを同時に有する化合物と反応させることにより、スチレン系重合体の片末端にラジカル重合性不飽和基を導入することができる。

【0030】片末端にカルボキシル基を有するスチレン系重合体の場合、該重合体と反応することのできる官能基を有する不飽和化合物としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、2-メチルグリシジル（メタ）アクリレート等のラジカル重合性不飽和単量体を挙げることができる。これらのラジカル重合性不飽和単量体を上記スチレン系重合体のカルボキシル基に対して等モル量ないし5倍モル量の割合で反応させることにより、片末端にラジカル重合性不飽和基を有するスチレン系重合体を得ることができる。

【0031】また、片末端に水酸基を有するスチレン系重合体の場合、該重合体と反応することのできる官能基を有する不飽和化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸クロライド等の酸クロライド化合物；ジイソシアネート化合物と2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとの等モル反応物、イソシアネートエチル（メタ）アクリレート、イソシアネートプロピル（メタ）アクリレート、イソシアネートブチル（メタ）アクリレート、m-イソプロペニル- α , α' -ジメチルベンジルイソシアネート、m-エチレニル- α , α' -ジメチルベンジルイソシアネート等のイソシアネート基と不飽和基の両方を有する化合物；無水イタコン、酸無水マレイン酸等の酸無水物系化合物；N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-*n*-ブトキシ（メタ）アクリルアミド等を挙げることができる。これらの化合物を上記スチレン系重合体の水酸基に対して等モル量ないし5倍モル量の割合で反応させることにより、片末端にラジカル重合性不飽和基を有するスチレン系重合体を得ることができる。上記した片末端に不飽和基を有するスチレン系重合体は、精製することにより未反応物から分離して使用することができる。

【0032】本発明の片末端にカルボキシル基または水酸基を有するスチレン系重合体はまた、例えば、これらの官能基と反応することのできる官能基を有する重合体と反応させることにより、これらの重合体の高性能化や高機能化を達成することができる。また、上記の方法で得られる片末端にラジカル重合性不飽和基を有するスチレン系重合体は、例えば、他の不飽和単量体とラジカル共重合することにより、より高性能な高分子材料を得ることができ、機能性を有する高分子材料とすることができる。

【0033】具体的には、本発明の片末端にカルボキシル基またはヒドロキシル基を有するスチレン系（共）重合体を用いて、ブロックまたはグラフト共重合体を製造し、これらを利用して上記した高分子材料の高機能化や高性能化が実現することができる。

【0034】例えば、本発明の片末端にカルボキシル基を有する（共）重合体は、そのカルボキシル基を利用し

て、それ自体既知の方法で得られるエポキシ基含有重合体と反応させることによりブロックまたはグラフト共重合体を製造することができる。該反応に使用しうるエポキシ基含有重合体としては、ブロック共重合体を製造する場合には、両末端にエポキシ基を有する重合体、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂（例えば油化シェル社製のエピコート E P - 1 0 0 1 、 1 0 0 2 、 1 0 0 4 等）、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールのごときポリエーテルの両末端をエポキシ化したもの（例えば、長瀬化成社製のデナコール E X - 8 3 2 、 E X - 9 2 0 等）等を挙げることができ、また、グラフト共重合体を製造する場合には、例えば、エポキシ基含有不飽和单量体をラジカル重合法やイオン重合法のごときそれ自体既知のビニル重合法により（共）重合して得ることのできる（共）重合体や市販の1分子鎖あたり平均して3個以上のエポキシ基を導入した樹脂、例えばクレゾールノボラック樹脂をグリシルエーテル化したもの等を挙げができる。

【0035】また、例えば、本発明の片末端にヒドロキシル基を有する（共）重合体は、そのヒドロキシル基を利用して、それ自体既知の方法で得られるイソシアネート基含有重合体と反応させることによりブロックまたはグラフト共重合体を製造することができる。その際に使用しうるイソシアネート基含有重合体としては、ブロック共重合体を製造する場合には、両末端にイソシアネート基を有する重合体、例えばジイソシアネート化合物と2価または多価のアルコールとの付加重合で得られるウレタン樹脂を挙げることができ、また、グラフト共重合体を製造する場合には、イソシアネート基含有不飽和单量体をラジカル重合法やイオン重合法のごときそれ自体既知のビニル重合法により（共）重合して得ることのできる（共）重合体を挙げができる。

【0036】さらに、本発明の片末端に不飽和基を有するスチレン系重合体を単独で、または他の不飽和モノマーと共に、ラジカル重合開始剤を用いてラジカル（共）重合することにより、グラフト共重合体を得ることもできる。

【0037】本発明の方法により得られる片末端にカルボキシル基または水酸基を有するスチレン系重合体またはラジカル重合性不飽和基を有するスチレン系重合体は、そのまままたは上記のような高性能化や高機能化を行った後に、成型材料、フィルム、レジスト、塗料等の分野において使用することができる。

【0038】

【発明の効果】片末端にカルボキシル基または水酸基を有する重合体を製造するための従来の方法によつては、重合体の末端に90%以上の導入率でこれらの官能基を導入することは困難であり、場合によつては両末端に官能基が導入されてしまうことがある。その結果、官能基の導入されなかつた成分が重合体の性能の低下を引き起

こしたり、両末端に官能基が導入された重合体が存在する場合には使用時に増粘やゲル化といった不都合が生じることがある。これに対し、本発明の方法によれば、ほぼ100%の官能基の導入率で片末端にカルボキシル基または水酸基を有するスチレン系重合体を製造することができ、得られるスチレン系重合体はこれらの官能基を持たないものや両末端に官能基を有するものを実質的に含んでないために上記したような不都合が生ずることがない。

【0039】また、本発明の方法によれば、片末端にカルボキシル基または水酸基を有するブロック共重合体、または片末端にラジカル重合性不飽和基を有するブロック共重合体が容易に得られるので、従来技術では成し得なかつた性能を重合体材料に付与することも可能である。

【0040】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお、以下「部」および「%」はそれぞれ「重量部」および「重量%」を示す。また、実施例および比較例で用いた原料はすべて市販品をそのまま用いた。

【0041】実施例1

TEMPO	4.7部
V-501（注1）	5.6部
スチレン	624.0部
（注1） V-501 : 4, 4' -アゾビス(4-シアノ吉草酸)、和光純薬工業(株)製品、カルボキシル基含有アゾ系ラジカル重合開始剤。	

【0042】からなる混合液に窒素ガスを吹き込みながら95°Cで4時間攪拌した。ついで125°Cで40時間攪拌した。得られた樹脂液の反応率（樹脂液1gとベンゾキノン0.01gをブリキ皿に取り、-80°Cで3時間減圧乾燥した後の不揮発分の割合）は90%、沈殿精製後の樹脂固体分（メタノールに樹脂分を沈殿させ、沈殿物を100°Cで8時間減圧乾燥したもの）の酸価は2.7mg KOH/g、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）による数平均分子量（Mn）は20,800、分子量分布（Mw/Mn）は1.10であった。

【0043】生成した重合体の片末端にカルボキシル基が1つ導入されたと仮定した場合、重合体固体分の酸価からその分子量は20,800と計算される（下記計算式参照）。この計算値とGPCによるMn値とがほぼ等しいことから、片末端にカルボキシルを有する重合体が得られたことが確認された。

【0044】（計算式） 分子量 = 56,100 ÷ 酸価
ついで上記の樹脂液を100°Cに加熱し、グリシルメタクリレート7.1部、テトラブチルアンモニウムプロミド3部及びトルエン24.7部を混合した。液中に空気を吹き込みながら100°Cで8時間攪拌した。沈殿精製

後に得られた樹脂固形分の酸価は 0 mg KOH/g であった。プロトンNMRにより、グリジルメタクリレート由来の不飽和基のプロトンと重合体に含まれる芳香族プロトンの積分強度比は $1/980$ であった。また、該樹脂のGPCによる数平均分子量 (M_n) は $20,900$ 、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.10 であった。

【0045】生成した重合体の片末端に不飽和基が1つ導入されたと仮定した場合、重合体の分子量は $20,400$ と計算される（下記計算式参照）。この計算値とGPCによる M_n 値とがほぼ等しいことから、片末端に不飽和基を有する重合体が得られたことが確認された。

【0046】（計算式） 分子量 = 芳香族プロトン積分強度 $\div 5 \times 1.04$

（式中、5はステレンの芳香族プロトンの個数、1.04はステレンの分子量を表わす。）

実施例2

TEMPO	4.7部
V-501	5.6部
ステレン	312.0部
n-ブチルアクリレート	384.0部

からなる混合液に窒素ガスを吹き込みながら 95°C で4時間攪拌した。ついで 125°C で25時間攪拌した。得られた樹脂液の反応率（プロトンNMRにより求めた）はステレンが50%、n-ブチルアクリレートが40%であり、沈殿精製後の樹脂固形分（メタノールに樹脂分を沈殿させ、沈殿物を 100°C で8時間減圧乾燥したもの）の酸価は 4.1 mg KOH/g 、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）による数平均分子量 (M_n) は $13,900$ 、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.19 であった。

【0047】生成した重合体の片末端にカルボン酸が1つ導入されたと仮定した場合、重合体固形分の酸価からその分子量は $13,700$ と計算される（下記計算式参照）。この計算値とGPCによる M_n 値とがほぼ等しいことから、片末端にカルボキシルを有する重合体が得られたことが確認された。

【0048】（計算式） 分子量 = $56,100 \div \text{酸価}$ ついで上記の樹脂液を 100°C に加熱し、グリジルメタクリレート7.1部、テトラブチルアンモニウムプロミド3.5部及びトルエン277.4部を混合した。液中に空気を吹き込みながら 100°C で8時間攪拌した。沈殿精製後に得られた樹脂固形分の酸価は 0 mg KOH/g であった。プロトンNMRにより、グリジルメタクリレート由来の不飽和基のプロトンと重合体に含まれる芳香族プロトンおよびn-ブチル基のメチルプロトンの積分強度比は $1/330/159$ であった。また、該樹脂のGPCによる数平均分子量 (M_n) は $14,100$ 、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.18 であった。

【0049】生成した重合体の片末端に不飽和基が1つ導入されたと仮定した場合、重合体の分子量は $13,6$

00と計算される（下記計算式参照）。この計算値とGPCによる M_n 値とがほぼ等しいことから、片末端に不飽和基を有する重合体が得られたことが確認された。

【0050】（計算式）

分子量 = $(\text{芳香族プロトン積分強度} \div 5 \times 104) + (\text{メチルプロトンの積分強度} \div 3 \times 128)$
(式中、5はステレンの芳香族プロトンの個数、104はステレンの分子量、3はメチルプロトンの個数、128はn-ブチルアクリレートの分子量を表わす)

実施例3

TEMPO	4.7部
V-501	5.6部
ステレン	312.0部

からなる混合液に窒素ガスを吹き込みながら 95°C で4時間攪拌した。ついで 125°C で10時間攪拌した。得られた樹脂液の反応率（樹脂液 1 g とベンゾキノン 0.01 g をブリキ皿に取り、 80°C で3時間減圧乾燥した後の不揮発分の割合）は33%、沈殿精製後の樹脂固形分（メタノールに樹脂分を沈殿させ、沈殿物を 100°C で8時間減圧乾燥したもの）のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）による数平均分子量 (M_n) は $3,700$ 、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.05 であった。

【0051】続いて上記の樹脂溶液に2-ヒドロキシエチルアクリレート116部を添加し、 125°C で20時間攪拌した。得られた樹脂液の反応率（プロトンNMRにより求めた）はステレンが75%、2-ヒドロキシエチルアクリレートが70%、沈殿精製後の樹脂固形分（メタノールに樹脂分を沈殿させ、沈殿物を 100°C で8時間減圧乾燥したもの）の酸価は 5.0 mg KOH/g 、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）による数平均分子量 (M_n) は $11,500$ 、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.22 であった。

【0052】生成した重合体の片末端にカルボン酸が1つ導入されたと仮定した場合、重合体固形分の酸価からその分子量は $11,200$ と計算される（下記計算式参照）。この計算値とGPCによる M_n 値とがほぼ等しいことから、片末端にカルボキシルを有するブロック共重合体が得られたことが確認された。

【0053】（計算式） 分子量 = $56,100 \div \text{酸価}$ ついで上記の樹脂液を 100°C に加熱し、グリジルメタクリレート7.1部、テトラブチルアンモニウムプロミド2.1部及びトルエン153.9部を混合した。液中に空気を吹き込みながら 100°C で8時間攪拌した。沈殿精製後に得られた樹脂固形分の酸価は 0 mg KOH/g であった。プロトンNMRにより、グリジルメタクリレート由来の不飽和基のプロトンと重合体に含まれる芳香族プロトンおよびヒドロキシエチル基のエチレンプロトンの積分強度比は $1/400/100$ であった。また、該樹脂のGPCによる数平均分子量 (M_n) は 1

1,600、分子量分布 (M_w/M_n) は1.23であつた。

【0054】生成した重合体の片末端に不飽和基が1つ導入されたと仮定した場合、重合体の分子量は11,200と計算される（下記計算式参照）。この計算値とGPCによる M_n 値とがほぼ等しいことから、片末端に不飽和基を有する重合体が得られたことが確認された。

【0055】（計算式）

分子量 = (芳香族プロトン積分強度 ÷ 5 × 104) + (エチレンプロトンの積分強度 ÷ 4 × 116)
(式中、5はスチレンの芳香族プロトンの個数、104はスチレンの分子量、4はエチレンプロトンの個数、116は2-ヒドロキシエチルアクリレートの分子量を表わす)

実施例4

TEMPO	4.7部
V-501	5.6部
スチレン	312.0部

からなる混合液に窒素ガスを吹き込みながら95°Cで4時間攪拌した。ついで125°Cで10時間攪拌した。得られた樹脂液の反応率（樹脂液1gとベンゾキノン0.01gをブリキ皿に取り、80°Cで3時間減圧乾燥した後の不揮発分の割合は33%、沈殿精製後の樹脂固形分（メタノールに樹脂分を沈殿させ、沈殿物を100°Cで8時間減圧乾燥したもの）のGPC（ゲルバーミエーションクロマトグラフィー）による数平均分子量（ M_n ）は3,700、分子量分布（ M_w/M_n ）は1.05であった。

【0056】続いて上記の樹脂溶液にN-ビニルピロリドン111部を添加し、125°Cで25時間攪拌した。得られた樹脂液の反応率（プロトンNMRにより求めた）はスチレンが73%、N-ビニルピロリドンが72%、沈殿精製後の樹脂固形分（メタノールに樹脂分を沈殿させ、沈殿物を100°Cで時間減圧乾燥したもの）の酸価は4.6mg KOH/g、GPC（ゲルバーミエーションクロマトグラフィー）による数平均分子量（ M_n ）は12,300、分子量分布（ M_w/M_n ）は1.25であった。

【0057】生成した重合体の片末端にカルボン酸が1つ導入されたと仮定した場合、重合体固形分の酸価からその分子量は12,200と計算される（下記計算式参照）。この計算値とGPCによる M_n 値とがほぼ等しいことから、片末端にカルボキシルを有するブロック共重合体が得られたことが確認された。

【0058】（計算式） 分子量 = 56,100 ÷ 酸価
ついで上記の樹脂液を100°Cに加熱し、グリシジルメタクリレート7.1部、テトラブチルアンモニウムプロミド2.1部及びトルエン161.8部を混合した。液中に空気を吹き込みながら100°Cで8時間攪拌した。沈殿精製後に得られた樹脂固形分の酸価は0mg KOH/

gであった。プロトンNMRにより、グリシジルメタクリレート由来の不飽和基のプロトンと重合体に含まれる芳香族プロトンおよびN-ビニルピロリドンのプロピレンプロトンの積分強度比は1/440/174であった。また、該樹脂のGPCによる数平均分子量（ M_n ）は12,300、分子量分布（ M_w/M_n ）は1.24であった。

【0059】生成した重合体の片末端に不飽和基が1つ導入されたと仮定した場合、重合体の分子量は12,400と計算される（下記計算式参照）。この計算値とGPCによる M_n 値とがほぼ等しいことから、片末端に不飽和基を有する重合体が得られたことが確認された。

【0060】（計算式）

分子量 = (芳香族プロトン積分強度 ÷ 5 × 104) + (プロピレンプロトンの積分強度 ÷ 6 × 111)
(式中、5はスチレンの芳香族プロトンの個数、104はスチレンの分子量、6はプロピレンプロトンの個数、111はN-ビニルピロリドンの分子量を表わす)

実施例5

TEMPO	4.7部
VF-007 (注2)	3.9部
スチレン	312.0部
メタノール	74.1部
(注2) VF-077 : 2,2'-アゾビス [2-(ヒドロキシメチル)プロピオンニトリル]、和光純業工業（株）製品、水酸基含有アゾ系ラジカル重合開始剤。	

【0061】からなる混合液に窒素ガスを吹き込みながら95°Cで4時間攪拌した。昇温しながらメタノールを留去して125°Cで20時間攪拌した。得られた樹脂液の反応率（樹脂液1gとベンゾキノン0.01gをブリキ皿に取り、80°Cで3時間減圧乾燥した後の不揮発分の割合）は65%、沈殿精製後の樹脂固形分（メタノールに樹脂分を沈殿させ、沈殿物を100°Cで8時間減圧乾燥したもの）の水酸基価（JIS K1557-70により測定）は8.1mg KOH/g、GPC（ゲルバーミエーションクロマトグラフィー）による数平均分子量（ M_n ）は6,900、分子量分布（ M_w/M_n ）は1.10であった。

【0062】生成した重合体の片末端に水酸基が1つ導入されたと仮定した場合、重合体固形分の水酸基価からその分子量は6,900と計算される（下記計算式参照）。この計算値とGPCによる M_n 値とがほぼ等しいことから、片末端に水酸基を有する重合体が得られたことが確認された。

【0063】

（計算式） 分子量 = 56,100 ÷ 水酸基価
ついで上記の樹脂液を100°Cに加熱し、2-イソシアネートエチルメタクリレート7.8部、ジブチルチジラウレート0.03部及びトルエン117.3部を混合し

た。液中に空気を吹き込みながら90°Cで8時間搅拌した。沈殿精製後に得られた樹脂固形分の水酸基価は0mg KOH/gであった。また、プロトンNMRにより、2-イソシアネートエチルメタクリレート由来の不饱和基の一つのプロトンと重合体に含まれる芳香族プロトンの積分強度比は1/332であった。また、該樹脂のGPCによる数平均分子量(Mn)は7,000、分子量分布(Mw/Mn)は1.13であった。

【0064】生成した重合体の片末端に不饱和基が1つ導入されたと仮定した場合、重合体の分子量は6,900と計算される(下記計算式参照)。この計算値とGPCによるMn値とがほぼ等しいことから、片末端に不饱和基を有する重合体が得られたことが確認された。

【0065】(計算式) 分子量=芳香族プロトン積分強度÷5×104

(式中、5はステレンの芳香族プロトンの個数、104はステレンの分子量を表わす。)

比較例1

アソビスイソブチロニトリル 2.0部
ステレン 100.0部
3-メルカプトプロピオン酸 3.5部
の混合溶液を90°Cに加熱したトルエン105.5部中に、窒素ガスを吹き込みながら3時間で滴下した。滴下終了後、更に90°Cで2時間搅拌を続けた。得られた樹脂液の反応率(樹脂液1gとベンゾキノン0.01gをブリキ皿に取り、80°Cで3時間減圧乾燥した後の不揮発分の割合)は50%、沈殿精製後の樹脂固形分(メタノールに樹脂分を沈殿させ、沈殿物を100°Cで8時間減圧乾燥したもの)の酸価は17.5mg KOH/g、GPC(ゲルパーキエーションクロマトグラフィー)による数平均分子量(Mn)は4,500、分子量分布(Mw/Mn)は2.1であった。

【0066】生成した重合体の片末端にカルボキシル基が1つ導入されたと仮定した場合、重合体固形分の酸価からその分子量は3,200と計算される(下記計算式参照)。この計算値とGPCによるMn値とが大きく異なることから、末端にカルボキシルを有さない重合体が含まれることが示唆された。

【0067】(計算式) 分子量=56,100÷酸価
実施例6(ブロック共重合体の製造例)

TEMPO 4.7部
V-501 5.6部
ステレン 124.8部
メタノール 30.0部
からなる混合液に窒素ガスを吹き込みながら70°Cで6時間搅拌した。ついで昇温しながらメタノールを除去し、125°Cで20時間搅拌した。得られた樹脂液の反

実施例8(ブロック共重合体の製造例)

メチルエチルケトン 84.0部
ネオペンチルグリコール 105.0部

応率(樹脂液1gとベンゾキノン0.01gをブリキ皿に取り、80°Cで3時間減圧乾燥した後の不揮発分の割合)は80%、沈殿精製後の樹脂固形分(メタノールに樹脂分を沈殿させ、沈殿物を100°Cで8時間減圧乾燥したもの)の酸価は15.1mg KOH/g、GPC(ゲルパーキエーションクロマトグラフィー)による数平均分子量(Mn)は3,700、分子量分布(Mw/Mn)は1.10であった。

【0068】生成した重合体の片末端にカルボキシル基が1つ導入されたと仮定した場合、重合体固形分の酸価からその分子量は3,700と計算される(下記計算式参照)。この計算値とGPCによるMn値とがほぼ等しいことから、片末端にカルボキシルを有する重合体が得られたことが確認された。

【0069】(計算式) 分子量=56,100÷酸価
上記の沈殿精製した片末端にカルボキシル基を有するポリスチレン100部(カルボキシル基を0.027モル含有)、樹脂の両末端にエポキシ基を有する油化シェル社製のエポキシ樹脂EP-1004(エポキシ当量:900)を24.2部(エポキシ基を0.027モル含有)、テトラエチルアンモニウムプロミド0.12部およびトルエン53.1部を混合し、105°Cで8時間搅拌した。得られた樹脂液の酸価およびエポキシ価は0、固形分70%、また、粘度はガードナー粘度計でYであった。生成した重合体のGPCのピークは原料のEP-1004に由来するピークが高分子量側にシフトした形状であり、原料のEP-1004および片末端にカルボキシル基を有する共重合体に由来するピークは認められなかった。

【0070】実施例7(グラフト共重合体の製造例)

グリシジルメタクリレート 7.1部
メチルメタクリレート 92.9部
アソビスイソブチロニトリル 5.0部
の混合溶液を110°Cに加熱したトルエン65.0部中に、窒素ガスを吹き込みながら3時間で滴下した。滴下終了後、更に110°Cで2時間搅拌を続けた。得られた樹脂液の反応率(プロトンNMRにより求めた)は99%であった。

【0071】この樹脂液(エポキシ基を0.05モル含有)に、実施例6で得た片末端にカルボキシル基を有するポリスチレン185.8部(カルボキシル基を0.05モル含有)、トルエン59.3部及びテトラエチルアンモニウムプロミド0.29部を混合し、110°Cで8時間搅拌した。得られた樹脂液の酸価およびエポキシ価は0であり、固形分は70%、そして粘度はガードナー粘度計でXであった。

【0072】

トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート 231.0部
ジブチルチルラウレート 0.03部

からなる混合物を80°Cで10時間搅拌し、両末端にイソシアネート基を有するポリウレタンを得た。

【0073】この樹脂液に、実施例5で得た片末端に水酸基を有するポリスチレン1,385部(水酸基を0.2モル含有)及びメチルエチルケトン346部を加え、さ

らに80°Cで6時間搅拌した。得られた樹脂液はイソシアネート価および水酸基価は0であり、固体分は80%、そして粘度はガードナー粘度計で2であった。

【0074】

実施例9 (グラフト共重合体の製造例)

2-イソシアネートエチルメタクリレート	7.75部
メチルメタクリレート	92.25部
アソビスイソブチロニトリル	5.0部

の混合溶液を110°Cに加熱したトルエン65.0部中に、窒素ガスを吹き込みながら3時間で滴下した。滴下終了後、更に110°Cで2時間搅拌を続けた。得られた樹脂液の反応率(プロトンNMRにより求めた)は99%であった。

【0075】この樹脂液(イソシアネート基を0.05モル含有)に、実施例5で得た片末端に水酸基を有するポリスチレン346.3部(水酸基を0.05モル含有)とトルエン128.4部及びジブチルチルラウレート0.05部を混合し、80°Cで6時間搅拌した。得られた樹脂液のイソシアネート価および水酸基価は0であり、固

形分は70%、そして粘度はガードナー粘度計で21であった。

【0076】比較例2

実施例7で得た共重合体の樹脂液170部(エポキシ基を0.05モル含有)、比較例1で得たカルボキシル基を有するポリスチレン160.2部(カルボキシル基を0.05モル含有)、トルエン48.4部及びテトラエチルアンモニウムプロミド0.27部を混合し、110°Cで6時間搅拌した。得られた樹脂液の酸価およびエポキシ価は0であり、不揮発分は70%、そして粘度はガードナー粘度計で26と非常に高かった。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-287702

(43)Date of publication of application : 27.10.1998

(51)Int.CI. C08F 2/38
C08F 4/04
C08F 8/00
C08F 12/08

(21)Application number : 09-108394

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 11.04.1997

(72)Inventor : OGAWA TETSUO
SEKO KENJI

(54) PRODUCTION OF STYRENE POLYMER WITH FUNCTIONAL GROUP AT ONE
MOLECULAR END

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for producing a styrene polymer which has a carboxyl, hydroxyl, or free-radical-polymerizable unsatd. group at one molecular end and which itself is a useful material for or which, when reacted, gives a useful material for imparting a high preformance or function to various polymer materials.

SOLUTION: A styrene monomer alone or a mixture thereof with other comonomers is polymerized or copolymerized in the presence of a free-radical compd. and an azoic free-radical initiator having a carboxyl or hydroxyl group, and, if necessary, the resultant polymer is reacted with a compd. having both a carboxyl- or hydroxylreactive group and a free-radical-polymerizable unsatd. group.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JP0 and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of a styrene system polymer of having a carboxyl group or a hydroxyl group at the piece end characterized for a styrene system monomer or a styrene system monomer, and other comonomers by the polymerization or copolymerizing under existence of the azo system radical polymerization initiator which has a carboxyl group or a hydroxyl group in a free radical compound and intramolecular.

[Claim 2] The manufacture approach of a styrene system polymer of having a radical polymerization nature partial saturation radical at the piece end characterized by making the functional group and radical polymerization nature partial saturation radical which can react to intramolecular the styrene system polymer which has a carboxyl group or a hydroxyl group with a carboxyl group or a hydroxyl group reacting to a piece end with the compound which it has in coincidence.

[Claim 3] The block characterized by making it react to a piece end with the polymer which has in intramolecular one or more functional groups which can react the styrene system polymer which has a carboxyl group or a hydroxyl group with a carboxyl group or a hydroxyl group, or the manufacture approach of a graft copolymer.

[Claim 4] The manufacture approach of the graft copolymer characterized for the styrene system polymer which has a radical polymerization nature partial saturation radical at the piece end by the radical polymerization nature partial saturation monomer, the polymerization, or copolymerizing.

[Claim 5] The method according to claim 1 of manufacturing the styrene system polymer which has a carboxyl group or a hydroxyl group at the piece end which has number average molecular weight within the limits of 500-1,000,000.

[Claim 6] The method according to claim 1 of manufacturing the styrene system polymer with which the ratio (Mw/Mn) of weight average molecular weight (Mw) and number average molecular weight (Mn) has a carboxyl group or a hydroxyl group at the piece end smaller than 2.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and NCPI are not responsible for any damage caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. *** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of a styrene system polymer that the polymer which itself or it is made to react and is obtained serves as a leading material for high-performance-izing of various polymeric materials, or advanced features and of having a carboxyl group, a hydroxyl group, or a radical polymerization nature partial saturation radical at the piece end.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally use of the polymer which has a functional group at the piece end aiming at high-performance-izing and advanced features of polymeric materials is performed widely. The method of using an ionic polymerization method or a radical polymerization method for this piece end as the manufacture approach of a polymer of having a functional group is typical.

[0003] Although the structure of the polymer which the approach using an ionic polymerization method can introduce a partial saturation radical and other functional groups only into the piece end of a polymer, and is obtained further is controllable. The class of monomer which can be used has a limit, and moreover, in the case of ionic polymerization, if impurities, such as an activity proton or a basic compound, mix in the system of reaction, a polymerization will not advance, or there is a fault — the thing of desired structure may not be obtained.

[0004] Moreover, a radical polymerization method has little effect of an impurity, many examples of manufacture of the polymer which has a functional group at the piece end using a radical polymerization method are reported, and the part is put in practical use. For example, the approach of compounding the polymer which adds a chain transfer agent in the case of a radical polymerization, and has a functional group at the piece end is learned, and let this polymer be the macro monomer which is made to react with the partial saturation monomer which has this functional group, the functional group which reacts, and a partial saturation radical further, and has a partial saturation radical at the piece end by the case. The polymerization of the radical polymerization nature monomers, such as methyl methacrylate, is carried out to the bottom of existence of mercaptoacetic acid, the polymer which has a carboxyl group at the piece end by radical polymerization chain transfer is obtained, and, specifically, the method of obtaining a macro monomer more carrying out the addition reaction of the glycidyl methacrylate continuously is proposed (JP,43-11224,B, JP,43-16147,B, etc.). Although the polymer or macro monomer which has a functional group at the piece end obtained by this approach has the advantage in which it can manufacture with a comparatively simple facility. Generally the "molecular weight distribution" expressed by the ratio (Mw/Mn) of weight average molecular weight (Mw) and number average molecular weight (Mn) is as large as two or more. Moreover, when it is also difficult to make the rate of installation of a functional group 90% or more and is going to make the rate of installation of a functional group 90% or more, there are problems, like the polymer of a both-ends functional group may generate.

[0005] On the other hand, the approach which the living radical polymerization method is indicated and introduces hydroxyl and the amino group into the piece end of a polymer efficiently

Macromolecules, 28, and 2993-2995 (1995) using the above-mentioned living radical polymerization method is reported to JP,6-199916,A. In this reference, namely, the polymer which has hydroxyl at the end A peroxide system radical polymerization initiator and a 2, 2, 6, and 6-tetramethyl-1-PIPERIINIRO oxy-free radical. The polymer which hydrolyzes the ester group of the end of the polymer obtained by the living radical polymerization which uses it is hereafter written as "TEMPO", and is obtained, and has an amino group at the end A polymer is obtained by the living radical polymerization method using the radical polymerization initiator and TEMPO which have the amino group which protected by the tertiary butoxycarbonyl (it is hereafter written as "t-BOC") radical. Then, manufacturing by separating this protective group with a chemical means is indicated.

[0006] However, the above-mentioned approach needs chemical after treatment after a polymerization, has a possibility that an impurity may mix in the polymer which has a functional group at the piece end made into a manufacture actuation top and the purpose, and is not desirable. The piece end is expected development of the simple approach for manufacturing the polymer which has a functional group without passing through chemical after treatment from such a background.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention persons found out that the rate of installation of the functional group to a polymer could introduce a functional group into the bottom of existence of the catalyst system which consists of a free radical compound and a specific azo system radical polymerization initiator for a styrene system monomer or a styrene system monomer, and other comonomers alternatively highly a polymerization or by copolymerizing this time only at the piece end of a polymer, as a result of repeating research wholeheartedly, in order to solve said trouble. Moreover, when this polymer was used, by being able to make it react efficiently with other polymers, and making it react with other monomers easily [including a partial saturation radical and also considering as a macro monomer further.], a graft polymer can be manufactured efficiently and it came to complete a header and this invention for the ability to contribute to improvement in the engine performance of a polymer greatly.

[0008] In this way, according to this invention, the manufacture approach of a styrene system polymer of having a carboxyl group or a hydroxyl group at the piece end characterized for a styrene system monomer or a styrene system monomer, and other comonomers by the polymerization or copolymerizing under existence of the azo system radical polymerization initiator which has a carboxyl group or a hydroxyl group in a free radical compound and intramolecular is offered.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the approach of this invention is further explained to a detail.

[0010] The free radical compound used in this invention It exists as a stable free radical independently under a room temperature and polymerization conditions, and is the compound which can react with a growth end radical during a polymerization reaction, and can generate association in which re-dissociation is possible. For example, a 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy free radical (TEMPO), 4-hydroxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethyl piperidinyloxy free radical (4-hydroxy TEMPO), 3-carbamoyl - 2, 2, 5, and 5-tetramethyl pyrrolidine-1-yloxy free radical, 3-carbamoyl - 2, 2, 5, and 5-tetramethyl-3-pyrrolidine-1-yloxy free radical, A G t-butyl nitroxide free radical, 2, a 6-G t-butyl-alpha-(3, 5-G t-butyl-4-oxo- 2, 5-cyclohexadiene-1-yliidene)-p-TORIKOSHI free radical (galvinoxyl free radical), A 2 and 2'-Jl (4-t-octyl phenyl)-1-picyrhydrazyl free radical (DPPH) etc. is mentioned.

[0011] The azo system radical polymerization initiator which has a carboxyl group or a hydroxyl group in the intramolecular used combining the above-mentioned free radical compound in this invention can use what is not restricted especially as long as a carboxyl group or a hydroxyl group is contained in intramolecular, and is usually used on the occasion of the radical polymerization of a vinyl compound.

[0012] As an azo system radical polymerization initiator which carries out a deer and contains a hydroxyl group in intramolecular For example, 2 and 2'-azobis [N-(4-hydroxyphenyl)-2-methyl

propione amidine] dihydrochloride, 2 and 2'-azobis [N-(2-hydroxyethyl)-2-methyl propione amidine] dihydrochloride, 2 and 2'-azobis [2-(5-hydroxy - 3, 4, 5, 6-tetrahydro pyridine-2-IRU) propane] dihydrochloride, 2 and 2'-azobis [2-[1-(2-hydroxyethyl)-2-imidazoline-2-IRU] propan] dihydrochloride, 2 and 2'-azobis [a 2-methyl-N-[1 and 1-screw (hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl] propione amidine], 2 and 2'-azobis [2-(2-methyl-N-[2-hydroxyethyl]-propane amide], 2 and 2'-azobis [2-(hydroxymethyl) propione nitril], 2, and 2'-azobis [2-(methyl-N-[1 and 1-screw (hydroxymethyl) ethyl] propione amide] etc. can be mentioned, these are independent, or two or more sorts can be mixed and they can be used.

[0013] moreover, as an azo system radical polymerization initiator which contains a carboxyl group in intramolecular For example, 4 and 4'-azobis (4-cyano valeric acid) etc. can be mentioned. "VA-548", "VA-558", "VA-059", "VA-060". It can obtain as a commercial item by trade names, such as "VA-080", "VA-082", "VA-086", "VA-077", "V-501", and "VF-077" (above, Wako Pure Chem Industrial product). These are independent, or two or more sorts can be mixed and they can be used.

[0014] Generally 0.05-5 mols of 0.1-3 mols of azo system radical polymerization initiators which have a carboxyl group or a hydroxyl group in such intramolecules can be preferably used within the limits of 0.2-2 mols still more preferably to the one mol of the above-mentioned free radical compounds.

[0015] This invention has the description in the point to which the radical (**) polymerization of a styrene system monomer or a styrene system monomer, and other comonomers is carried out under existence of the azo system radical polymerization initiator which has a carboxyl group or a hydroxyl group, and can perform this radical (**) polymerization to the free radical compound stated above and intramolecular as follows, for example.

[0016] When performing a polymerization reaction according to this invention, generally, the styrene system monomer, the free radical compound, and the radical polymerization initiator are mixed first, and it is desirable to perform the preliminary reaction of 10 minutes thru/or 6 hours at the temperature for about 60 degrees C - about 110 degrees C. When not performing this preliminary reaction, the molecular weight distribution of the styrene system polymer obtained may become large, or it may become difficult to control molecular weight. Subsequently, a polymerization reaction can be performed, agitating at the temperature for about 110 degrees C - about 150 degrees C. It is convenient to perform a polymerization reaction, adding after the preliminary reaction of the above-mentioned styrene system monomer, a free radical compound, and a radical polymerization initiator, and a comonomer in the case of a copolymerization reaction, and agitating at the temperature for about 110 degrees C - about 150 degrees C. Moreover, a styrene system monomer is added previously, the polymerization is performed, other comonomers can be added in the middle of a polymerization at the system of reaction, a polymerization reaction can also be performed further, and a block copolymer can be manufactured by this. As for the above-mentioned polymerization reaction, it is desirable to usually carry out, blowing inert gas, such as nitrogen and an argon, into reaction mixture. Moreover, an organic solvent may be used if needed and ester solvents, such as ketones: ethyl acetate, such as alcohol solvent; methyl ethyl ketones, such as aromatic series solvent: butanols, such as a xylene and toluene, and isopropyl alcohol, and methyl isobutyl ketone, butyl acetate, and isobutyl acetate, etc. are mentioned as an organic solvent which can be used, for example.

[0017] Moreover, when performing a polymerization reaction according to this invention, a rate of polymerization can be made quick by using together further one sort of the compound chosen from a *** compound, an aluminum compound, and a boron compound, or two sorts or more.

[0018] As a *** compound which can be used in that case, the organic *** compound containing trivalent or pentavalent *** is included. For example, a trimethyl phosphine, a triethyl phosphine, a tree n-propyl phosphine, A triisopropyl phosphine, trimethyl phosphine, a TORISO butyl phosphine, A tree sec-butyl phosphine, a tree t-butyl phosphine, triphenyl phosphine, Diphenylphosphine, a dimethyl (phenyl) phosphine, methyl diphenylphosphine, Tri-cyclohexyl phosphine, a dicyclohexyl phosphine, a tree n-hexyl phosphine, A tree n-octyl phosphine, a tree o-tolyl phosphine, a tree m-tolyl phosphine, A tree p-tolyl phosphine, a

JISHIKURO (ethyl) phosphine, a JISHIKURO (phenyl) phosphine, A chlorodiphenyl phosphine, tetra-phenyl diphenophosphine, screw (diphenyl HOSUFENO) methane, 1, 2-screw (diphenyl phosphino) ethane, 1, 3-screw (diphenyl HOSUFENO) propane, Phosphines, such as 1 and 4-screw (diphenyl phosphino) butane; Tree n-butyl phosphine oxide, Phosphine oxide, such as triphenylphosphine oxide and tri-n-octyl phosphine oxide; Phosphite TORIMECHIRU, Phosphite dimethyl, phosphite triethyl, phosphite diethyl, phosphite triisopropyl, Phosphite tree n-butyl, phosphite triphenyl, phosphite diphenyl isooctyl, Phosphite phenyl disodecyl, phosphite TORISODESHIRU, phosphite diphenyl iso octyl, A phosphite phenyl G soot chil, a phosphite TORI soot chil, phosphite Jl (nonylphenyl) dinonylphenyl, Phosphite Tori (nonylphenyl), phosphite tris (2, 4-G t-butylphenyl), Phosphite cyclic neopentane tetraakis (2, 6-G t-butyl-4-methylphenyl), Phosphite 2,2-methylen bis (4, 6-G t-butylphenyl octyl), Phosphite 4, 4'-butylidenebis (3-methyl-6-t-butyl FENIRUJI tridecyl), Phosphite ester, such as Jl phosphite distearyl pentaerythritol, Jl phosphite disodecyl pentaerythritol; Hexa methyl phospho RASUTORIAMIDO, Phospho lath amides, such as hexa ethyl phospho RASUTORIAMIDO; Phosphoric acid TORIMECHIRU, Phosphite, such as phosphoric acid triethyl, phosphoric acid tree n-butyl, and triphenyl phosphate; Phospho RIKKUTORI amides, such as hexamethylphosphoric triamide, are mentioned. The compound chosen from the phosphines, the phosphite ester, and the phospho lath amides which are trivalent paste ***** preferably. Still more preferably Phosphite ester, especially phosphite triphenyl, Phosphite phenyl isooctyl, phosphite phenyl disodecyl, phosphite diphenyl iso octyl, a phosphite phenyl G soot chil, phosphite Jl (nonylphenyl) dinonylphenyl, phosphite Tori (nonylphenyl), etc. are used. Moreover, phosphite oxide, the phosphite, and the phospho RIKKUTORI amides which are pentavalent paste ***** are also used suitably. The most desirable things as a *** compound are phosphite ester represented by phosphite triphenyl.

[0019] As an aluminum compound, aluminum trimethoxide, aluminum NIUMUTORI ethoxide, aluminum TORISO propoxide, aluminum NIUMUTORI n-butoxide, aluminum NIUMUTORI sec-butoxide, aluminum NIUMUTORI tert-butoxide, etc. are mentioned, for example.

[0020] as a boron compound — for example, trimethoxy borane and TORIE — an ibis — a crimp run, tri-isopropoxyborane, triphenoxy borane, etc. are mentioned.

[0021] Generally the 0.1-20 mols of the above-mentioned compounds can be preferably used within the limits of 0.3-10 mols to one mol of free radical compounds.

[0022] Moreover, the above-mentioned compound mixes a styrene system monomer, a free radical compound, and a radical polymerization initiator, performs the preliminary reaction of 10 minutes thru/or 8 hours at the temperature for about 60 degrees C - about 110 degrees C, and in case it subsequently agitates at the temperature for about 110 degrees C - about 150 degrees C, it may add it.

[0023] As a styrene system monomer used for a polymerization (**) in this invention For example, styrene, N, and N-dimethylamino styrene, amino styrene, Hydroxystyrene, methoxy styrene, methyl styrene, ethyl styrene, Isopropyl styrene, t-butyl styrene, fluoro styrene, carboxyl styrene, Bromostyrene, iodine styrene, carboxyl styrene, ethyl carboxy styrene, Methyl carboxy styrene, trifluoro methyl styrene, cyano styrene, Nitro styrene, bromostyrene, chloro methyl styrene, GURISHIJIROKISHI styrene, Orthochromatic - of styrene, such as styrene sulfonic-acid sodium and a styrene sulfonic-acid potassium, or styrene, meta-, or the Para-substitution product can be mentioned, these are independent respectively, or two or more sorts can be mixed and they can be used.

[0024] moreover, as a comonomer in which is made to carry out copolymerization to the above-mentioned styrene system monomer, and it deals For example, an acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, an itaconic acid, a maleic acid, Carboxyl group content partial saturation monomer: 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, such as a maleic anhydride and itaconic acid anhydride, 2-hydroxypropoxy (meta) acrylate, 3-hydroxypropoxy (meta) acrylate, Hydroxalkyl ester of the carbon numbers 2-8 of acrylic acid (meta), such as hydroxy butyl (meta) acrylate; A polyethylene glycol, Monoester of polyether polyols, such as a polypropylene glycol and a polybutylene glycol, and an unsaturated carboxylic acid, such as an acrylic acid (meta); A polyethylene glycol, Mono-

ether;alpha of polyether polyols, such as a polypropylene glycol and a polybutylene glycol, and hydroxyl-group content partial saturation monomers, such as 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, and beta-unsaturated carboxylic acid. An addition product with a mono-epoxy compound like car Jure E10 (Shell Petrochemistry, trade name) or alpha olefin epoxide; Glycidyl (meta) acrylate and an acetic acid, An addition product with a propionic acid, p-tert-butylbenzoic acid, and a monobasic acid like fatty acids; The acid anhydride radical content unsaturated compound like a maleic anhydride or itaconic acid anhydride, Ethylene glycol, 1,6-hexanediol. The monoester ghost or diester ghosts of glycols, such as neopentyl glycol; like hydroxyethyl vinyl ether hydroxylallyl vinyl ether; — hydroxyl-group content monomer; containing chlorine like 3-chloro-2-hydroxypropyl (meta) acrylate — allyl alcohol; — a methyl acrylate — An ethyl acrylate, acrylic-acid propyl, acrylic-acid isopropyl, Acrylic-acid (m-, i-, or t-) butyl, acrylic-acid hexyl, 2-ethylhexyl acrylate, acrylic-acid n-octyl, acrylic-acid DESHIRU, Acrylic-acid stearyl, acrylic-acid lauryl, acrylic-acid cyclohexyl. A methyl methacrylate, ethyl methacrylate, methacrylic-acid n-propyl, Methacrylic-acid isopropyl, methacrylic-acid (m-, i-, or t-) butyl, Methacrylic-acid hexyl, 2-ethylhexyl methacrylate, methacrylic-acid octyl, Methacrylic-acid DESHIRU, methacrylic-acid lauryl, stearyl methacrylate, Allyl ester or cycloalkyl ester of carbon numbers 1-24 of an acrylic acid (meta), such as cyclohexyl methacrylate, acrylic-acid (meta) isobornyl, and acrylic-acid (meta) adamantyl; Acrylic-acid methoxy butyl, Methacrylic-acid methoxy butyl, acrylic-acid methoxy ethyl, methacrylic-acid methoxy ethyl, Acrylic ester (meta), such as alkoxy alkyl ester of the carbon numbers 2-18 of acrylic acids (meta), such as acrylic-acid ethoxy butyl and methacrylic-acid ethoxy butyl; Dimethyl fumarate, Fumaric-acid dialkyl ester, such as diethyl fumarate, fumaric-acid dipropyl, and fumaric-acid dibutyl. Ethyl vinyl ether, n-propyl vinyl ether, isopropyl vinyl ether, butyl vinyl ether, tert-butyl vinyl ether, pentyl vinyl ether, hexyl vinyl ether, Chain-like alkyl vinyl ether, such as octyl vinyl ether. Cyclopentyl vinyl ether, Cycloalkyl vinyl ether, such as cyclohexyl vinyl ether; Phenyl vinyl ether, Aryl vinyl ether, such as the JISHIKU nil ether, benzyl vinyl ether, Aralkyl vinyl ether, such as phenethyl vinyl ether, Allyl glycidyl ether, Allyl compound ether, such as a butylene, a vinyl chloride, a butadiene, an isoprene, and a chloroprene; Alpha methyl styrene, Phenyl (meta) acrylate, phenethyl (meta) acrylate, Phenylpropyl (meta) acrylate, benzyl (meta) acrylate, Phenoxy ethyl (meta) acrylate, cyclohexyl (meta) acrylate, 2-acryloyloxyethyl hydrogen phthalate, 2-acryloyloxypropyl hydrogen phthalate, 2-acryloyloxypropyl hexahydro hydrogen phthalate, 2-acryloyloxypropyl tetrahydro hydrogen phthalate. The esterification object of a p-tert-butyl-benzzoic acid and acrylic-acid (meta) hydroxyethyl, Hydrocarbon ring content partial saturation monomers, such as JISHIKU pentenyl (meta) acrylate; (meta) Acrylic-acid 2-isocyanate ethyl, m-isopropenyl - isocyanate radical content partial saturation monomer; N, such as alpha and alpha-dimethylbenzyl isocyanate, N-dimethylaminoethyl (meta) acrylate, Nitrogen-containing alkyl (meta) acrylate, such as N and N-dimethylaminoethyl (meta) acrylate and N-t-butylamino ethyl (meta) acrylate; Acrylamide, Methacrylamide, N-methyl (meta) acrylamide, N-ethyl (meta) acrylamide, N and N-dimethyl (meta) acrylamide, N, and N-dimethylaminopropyl (meta) acrylamide, and N-dimethylaminoethyl (meta) acrylamide, N-methylol (meta) acrylamide. Polymerization nature amides, such as N-t-butyl methyl (meta) acrylamide; polymerization nature, such as aromatic series nitrogen-containing monomer; acrylonitrile, such as 2-vinylpyridine, a 1-vinyl-2-pyridone, and 4-vinylpyridine, and a methacrylonitrile Nitri, Nitrogen-containing partial saturation monomer; trifluoro ethyl (meta) acrylate, such as allylamine and acryloyl morpholine (meta), Alkyl fluoride (meta) acrylate, such as hexafluoro isopropyl (meta) acrylate and heptadeca fluoro DESHIRU (meta) acrylate, Glycidyl (meta) acrylate, 2-methyl glycidyl (meta) acrylate. Glycidyl group content vinyl system monomers, such as allyl-glycidyl-ether, 3, and 4-epoxycyclohexyl methyl (meta) acrylate; Vinyltrimetoxysilane, Vinyltriethoxysilane, a vinyl tripropoxy silane, gamma-methacryloxypropyl trimethoxysilane, Alkoxy silyl radical content vinyl system monomers, such as gamma-methacryloxypropyl triethoxysilane and gamma-methacryloxypropyl tripropoxysilane, etc. can be mentioned, these are independent respectively, or two or more sorts can be mixed and they can be used.

[0025] In addition, it is not desirable to use the monomer which has a carboxyl group and a

nature partial saturation radical at the piece end obtained by the above-mentioned approach can obtain more highly efficient polymeric materials, and can make them the polymeric materials which have functionality.

[0033] A block or a graft copolymer can specifically be manufactured using the styrene system (**) polymer which has a carboxyl group or hydroxyl at the piece end of this invention, and the advanced features and high-performance-izing of polymeric materials which were described above using these can be realized.

[0034] For example, the polymer which has a carboxyl group at the piece end of this invention (**) can manufacture a block or a graft copolymer by making it react with the epoxy group content polymer obtained by the approach of itself known using the carboxyl group. As an epoxy group content polymer which can be used for this reaction The polymer which has an epoxy group in both ends in manufacturing a block copolymer. For example, a bisphenol mold epoxy resin (for example, Epicost EP- by the oilized shell company 1001, 1002, 1004 grades), What carried out epoxidation of the both ends of the polyether like a polyethylene glycol or a polypropylene glycol (For example, Nagase formation shrine DENAKORU EX-832, EX-920 grade) etc., in being able to mention and manufacturing a graft copolymer. For example, the resin which averaged per one chain of the polymer (**) and marketing which can carry out the polymerization (**) of the epoxy group content partial saturation monomer by the vinyl polymerization method of itself known like a radical polymerization method or an ionic polymerization method, and can obtain it, and introduced three or more epoxy groups. For example, what glycidyl-ether-ized cresol novolak resin can be mentioned.

[0035] Moreover, for example, the polymer which has hydroxyl at the piece end of this invention (**) can manufacture a block or a graft copolymer using the hydroxyl by making it react with the isocyanate radical content polymer obtained by the approach of itself known. As an isocyanate radical content polymer which can be used in that case The polymer which has an isocyanate radical in both ends in manufacturing a block copolymer, for example, in being able to mention the urethane resin obtained by addition polymerization with the alcohol of a diisocyanate compound, diolent, or many ** and manufacturing a graft copolymer The polymer (**) which can carry out the polymerization (**) of the isocyanate radical content partial saturation monomer by the vinyl polymerization method of itself known like a radical polymerization method or an ionic polymerization method, and can obtain it, can be mentioned.

[0036] Furthermore, a graft copolymer can also be obtained by being independent or carrying out the radical (**) polymerization of the styrene system polymer which has a partial saturation radical at the piece end of this invention with other partial saturation monomers using a radical polymerization initiator.

[0037] The styrene system polymer which has the styrene system polymer or radical polymerization nature partial saturation radical which has a carboxyl group or a hydroxyl group at the piece end obtained by the approach of this invention can be used in fields, such as a molding ingredient, a film, a resist, and a coating, remaining as it is or after performing above high-performance-izing and advanced features.

[0038] [Effect of the Invention] It is difficult to introduce these functional groups into the end of a polymer at 90% or more of rate of installation depending on the conventional approach for manufacturing the polymer which has a carboxyl group or a hydroxyl group at the piece end, and a functional group may be introduced into both ends depending on the case. Consequently, when the component into which a functional group was not introduced causes the performance degradation of a polymer or the polymer with which the functional group was introduced into both ends exists, un-arranging, such as thickening and gelation, may arise at the time of use. On the other hand, according to the approach of this invention, un-arranging [which was described above since neither a thing without these functional groups nor the thing which has a functional group in both ends had been included substantially] does not produce the styrene system polymer which can manufacture the styrene system polymer which has a carboxyl group or a hydroxyl group at the piece end, and is obtained at the rate of installation of about 100% of functional group.

carboxyl group, and the functional group in which a reaction is possible, when using the azo system radical polymerization initiator which has a carboxyl group for intramolecular among the above-mentioned monomers and when using the azo system radical polymerization initiator which has a hydroxyl group in intramolecular, it is not desirable to use the monomer which has a hydroxyl group and a hydroxyl group, and the functional group in which a reaction is possible. [0026] The above-mentioned monomer is the sum total and, generally can be preferably used by the ratio within the limits of 10-2,000 mols 5-10,000 mols to the one mol of the aforementioned free radical compounds. [BRD (0027) according to the approach of this invention described above, the molecular weight distribution which have a carboxyl group or a hydroxyl group at the piece end are narrow — the ratio (M_w/M_n) of weight average molecular weight (M_w) and number average molecular weight (M_n) is usually smaller than 2 — 1.6 or less mono dispersion desirable styrene system polymer or desirable copolymer can be manufactured preferably. Moreover, according to the approach of this invention, generally, number average molecular weight (M_n) can manufacture easily the narrow styrene system polymer of the molecular weight distribution which has a carboxyl group or a hydroxyl group at 500-1,000,000, and the piece end that is within the limits of 500-200,000 preferably.

[0028] Furthermore, according to the approach of this invention, by stopping a reaction in the middle of a polymerization reaction, and refining, where the styrene system polymer which has a carboxyl group or a hydroxyl group is divided into a piece end with an unreacted monomer, it can also obtain.

[0029] The styrene system polymer which has a carboxyl group or a hydroxyl group at the piece end of this invention can introduce a radical polymerization nature partial saturation radical into the piece end of a styrene system polymer by making these functional groups, the functional group which can react, and a radical polymerization nature partial saturation radical react with the compound which it has in coincidence.

[0030] In the case of the styrene system polymer which has a carboxyl group, as this polymer and an unsaturated compound which has the functional group which can react, radical polymerization nature partial saturation monomers, such as glycidyl (meta) acrylate, 3, 4-epoxycyclohexyl methyl (meta) acrylate, and 2-methyl glycidyl (meta) acrylate, can be mentioned to a piece end, for example. By making these radical polymerization nature partial saturation monomers react at an equimolecular amount thru/or a rate of 5 time molar quantity to the carboxyl group of the above-mentioned styrene system polymer, the styrene system polymer which has a radical polymerization nature partial saturation radical at the piece end can be obtained.

[0031] moreover, as an unsaturated compound which has the functional group which can react to a piece end with this polymer in the case of the styrene system polymer which has a hydroxyl group For example, acid chloride compounds, such as acrylic-acid (meta) chloride; The equimolar reactant of a diisocyanate compound and 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, Isocyanate ethyl (meta) acrylate, isocyanate propyl (meta) acrylate, Isocyanate butyl (meta) acrylate, isocyanate hexyl (meta) acrylate, m-isopropenyl - alpha and alpha'-dimethylbenzyl isocyanate, The compound which has both isocyanate radicals, such as m-methoxy-alpha and alpha'-dimethylbenzyl isocyanate, and a partial saturation radical; Anhydrous ITAKON, Acid-anhydride system compounds, such as an acid maleic anhydride, N-methylol (meta) acrylamide, N-n-butoxy (meta) acrylamide, etc. can be mentioned. By making these compounds react at an equimolecular amount thru/or a rate of 5 time molar quantity to the hydroxyl group of the above-mentioned styrene system polymer, the styrene system polymer which has a radical polymerization nature partial saturation radical at the piece end can be obtained. The styrene system polymer which has a partial saturation radical at the above-mentioned piece end can be used by refining, dissociating from an unreacted object.

[0032] The styrene system polymer which has a carboxyl group or a hydroxyl group at the piece end of this invention can attain high-performance-izing and advanced features of these polymers again, for example by making it react with the polymer which has these functional groups and the functional group which can react. Moreover, by carrying out radical copolymerization to other partial saturation monomers, the styrene system polymer which has a radical polymerization

[0039] Moreover, since the block copolymer which has a carboxyl group or a hydroxyl group at the piece end, or the block copolymer which has a radical polymerization nature partial saturation radical at the piece end is obtained easily according to the approach of this invention, it is also possible to give the engine performance which could not be accomplished with the conventional technique to a polymer ingredient.

[0040] [Example] Hereafter, an example explains this invention still more concretely. In addition, the "weight section" and "% of the weight" are shown the "section" and "% below, respectively. Moreover, all the raw materials used in the example and the example of a comparison used the commercial item as it was.

[0041] Example 1 TEMPO The 4.7 sections V-501 (notes 1) 5.6 section styrene The 624.0 sections (notes 1) V-501.4, 4'-azobis (4-cyano valeric acid), Wak Pure Chem Industrial product, carboxyl group content azo system radical polymerization initiator.

[0042] since — it agitated at 95 degrees C for 4 hours, blowing nitrogen gas into the becoming mixed liquor. Subsequently, it agitated at 125 degrees C for 40 hours. The number average molecular weight (M_n) according [the acid number of the resin solid content after 90% and precipitate purification (what the pitch was settled to the methanol and carried out reduced pressure drying of the precipitate at 100 degrees C for 8 hours)] to 2.7 mgKOH/g and GPC (gel permeation chromatography) in the conversion (the nonvolatile matter after taking 1g of resin liquid and benzquinone 0.01g to a tin plate pan and carrying out reduced pressure drying at 80 degrees C for 3 hours comparatively) of the obtained resin liquid was 20,800, and molecular weight distribution (M_w/M_n) were 1.10.

[0043] When it is assumed that one carboxyl group was introduced into the piece end of the generated polymer, the molecular weight is calculated with 20,800 from the acid number of polymer solid content (refer to the following formula). Since this calculated value and M_n value by GPC were almost equal, it was checked that the polymer which has carboxyl at the piece end had been obtained.

[0044] (Formula) the molecular weight = 56,100/ acid number — the resin liquid of the occasion above was heated at 100 degrees C, and the glycidyl methacrylate 7.1 section, the tetrabutylammonium bromide 3 section, and the toluene 247 section were mixed. It agitated at 100 degrees C for 8 hours, blowing air into liquid. The acid number of the resin solid content obtained after precipitate purification was 0.5 mgKOH/g. The integrated-intensity ratio of the aromatic series proton contained in the proton and polymer of a partial saturation radical of the glycidyl methacrylate origin by Proton NMR was 1/980. Moreover, the number average molecular weight (M_n) by GPC of this resin was 20,900, and molecular weight distribution (M_w/M_n) were 1.10.

[0045] When it is assumed that one partial saturation radical was introduced into the piece end of the generated polymer, the molecular weight of a polymer is calculated with 20,400 (refer to the following formula). Since this calculated value and M_n value by GPC were almost equal, it was checked that the polymer which has a partial saturation radical at the piece end had been obtained.

[0046] (Formula) Molecular weight = aromatic series proton integrated-intensity / 5x104 (five express the number of the aromatic series proton of styrene among an equation, and 104 expresses the molecular weight of styrene.)

Example 2 TEMPO The 4.7 sections V-501 5.6 section styrene 312.0 section n-butyl acrylate It agitated at 95 degrees C for 4 hours, blowing nitrogen gas into the mixed liquor which consists of the 384.0 sections. Subsequently, it agitated at 125 degrees C for 25 hours. The styrene of the number average molecular weight (M_n) 50% and n-butyl acrylate are 40%, and according [the acid number of the resin solid content after precipitate purification (what the pitch was settled to the methanol and carried out reduced pressure drying of the precipitate at 100 degrees C for 8 hours)] to 4.1 mgKOH/g and GPC (gel permeation chromatography) was 13,900, and the molecular weight distribution (M_w/M_n) of the conversion (it asked by Proton NMR) of the obtained resin liquid were 1.19.

[0047] When it is assumed that one carboxylic acid was introduced into the piece end of the

generated polymer, the molecular weight is calculated with 13,700 from the acid number of polymer solid content (refer to the following formula). Since this calculated value and Mn value by GPC were almost equal, it was checked that the polymer which has carboxyl at the piece end had been obtained.

[0048] (Formula) the molecular weight = 56,100/ acid number — the resin liquid of the occasion above was heated at 100 degrees C, and the glycidyl methacrylate 7.1 section, the tetrabutylammonium bromide 3.5 section, and the toluene 277.4 section were mixed. It agitated at 100 degrees C for 8 hours, blowing air into liquid. The acid number of the resin solid content obtained after precipitate purification was 0 mgKOH/g. The integrated-intensity ratio of the aromatic series proton contained in the proton and polymer of a partial saturation radical of the glycidyl methacrylate origin by Proton NMR and the methyl proton of n-butyl was 1/330/159. Moreover, the number average molecular weight (Mn) by GPC of this resin was 14,100, and molecular weight distribution (Mw/Mn) were 1.18.

[0049] When it is assumed that one partial saturation radical was introduced into the piece end of the generated polymer, the molecular weight of a polymer is calculated with 13,600 (refer to the following formula). Since this calculated value and Mn value by GPC were almost equal, it was checked that the polymer which has a partial saturation radical at the piece end had been obtained.

[0050] (Formula)

Molecular weight = (aromatic series proton integrated-intensity / 5x104) + (integrated-intensity / 3x128 of a methyl proton)

(Among a formula, in the number of the aromatic series proton of styrene, and 104, the molecular weight of styrene and 3 express the number of a methyl proton, and 128 expresses [five] the molecular weight of n-butyl acrylate)

Example 3TEMPO The 4.7 sections V-501 5.6 section styrene It agitated at 95 degrees C for 4 hours, blowing nitrogen gas into the mixed liquor which consists of the 312.0 sections. Subsequently, it agitated at 125 degrees C for 10 hours. The number average molecular weight (Mn) according to the conversion (the nonvolatile matter after taking 1g of resin liquid and benzoquinone 0.01g to a tin plate pan and carrying out reduced pressure drying at 80 degrees C for 3 hours comparatively) of the obtained resin liquid to GPC (gel permeation chromatography) of the resin solid content after 33% and precipitate purification (what the pitch was settled to the methanol and carried out reduced pressure drying of the precipitate at 100 degrees C for 8 hours) was 3,700, and molecular weight distribution (Mw/Mn) were 1.05.

[0051] Then, the 2-hydroxyethyl acrylate 111 section was added in the above-mentioned resin solution, and it agitated at 125 degrees C for 20 hours. The number average molecular weight (Mn) according to [acid / styrene / in the acid number of the resin solid content after 70% and precipitate purification (what the pitch was settled to the methanol and carried out reduced pressure drying of the precipitate at 100 degrees C for 8 hours) / 75% / 2-hydroxyethyl acrylate] to 5.0 mgKOH/g and GPC (gel permeation chromatography) in the conversion (it asked by Proton NMR) of the obtained resin liquid was 11,500, and molecular weight distribution (Mw/Mn) were 1.22.

[0052] When it is assumed that one carboxylic acid was introduced into the piece end of the generated polymer, the molecular weight is calculated with 11,200 from the acid number of polymer solid content (refer to the following formula). Since this calculated value and Mn value by GPC were almost equal, it was checked that the block copolymer which has carboxyl at the piece end had been obtained.

[0053] (Formula) the molecular weight = 56,100/ acid number — the resin liquid of the occasion above was heated at 100 degrees C, and the glycidyl methacrylate 7.1 section, the tetrabutylammonium bromide 2.1 section, and the toluene 153.9 section were mixed. It agitated at 100 degrees C for 8 hours, blowing air into liquid. The acid number of the resin solid content obtained after precipitate purification was 0 mgKOH/g. The integrated-intensity ratio of the aromatic series proton contained in the proton and polymer of a partial saturation radical of the glycidyl methacrylate origin by Proton NMR and the ethylene proton of a hydroxyethyl radical was 1/440/100. Moreover, the number average molecular weight (Mn) by GPC of this resin was 1,400/100. Moreover, the number average molecular weight (Mn) by GPC of this resin was

74.1 sections (notes 2) VF-077.2 and 2'-azobis [2-(hydroxymethyl) propene Nitril] Wako Pure Chem Industrial product, hydroxyl-group content azo system radical polymerization initiator. [0061] since — it agitated at 95 degrees C for 4 hours, blowing nitrogen gas into the becoming mixed liquor. Carrying out a temperature up, the methanol was distilled off and it agitated at 125 degrees C for 20 hours. Conversion of the obtained resin liquid (1g of resin liquid and benzoquinone 0.01g are taken to a tin plate pan) The nonvolatile matter after carrying out reduced pressure drying at 80 degrees C for 3 hours is the resin solid content after 65% and precipitate purification (a pitch is settled to a methanol) comparatively. The hydroxyl value (it measures by JIS K1557-70) of what carried out reduced pressure drying of the precipitate at 100 degrees C for 8 hours 8.1 mgKOH/g. The number average molecular weight (Mn) by GPC (gel permeation chromatography) was 6,900, and molecular weight distribution (Mw/Mn) were 1.10.

[0062] When it is assumed that one hydroxyl group was introduced into the piece end of the generated polymer, the molecular weight is calculated with 6,900 from the hydroxyl value of polymer solid content (refer to the following formula). Since this calculated value and Mn value by GPC were almost equal, it was checked that the polymer which has a hydroxyl group at the piece end had been obtained.

[0063]

(Formula) a molecular weight = 56,100/ hydroxyl value — the resin liquid of the occasion above was heated at 100 degrees C, and the 2-isocyanate ethyl methacrylate 7.8 section, the dibutyltin dilaurate 0.03 section, and the toluene 117.3 section were mixed. It agitated at 90 degrees C for 8 hours, blowing air into liquid. The hydroxyl value of the resin solid content obtained after precipitate purification was 0 mgKOH/g. Moreover, the integrated-intensity ratio of the aromatic series proton contained in one proton and polymer of a partial saturation radical of 2-isocyanate ethyl methacrylate origin by Proton NMR was 1/332. Moreover, the number average molecular weight (Mn) by GPC of this resin was 7,000, and molecular weight distribution (Mw/Mn) were 1.13.

[0064] When it is assumed that one partial saturation radical was introduced into the piece end of the generated polymer, the molecular weight of a polymer is calculated with 6,900 (refer to the following formula). Since this calculated value and Mn value by GPC were almost equal, it was checked that the polymer which has a partial saturation radical at the piece end had been obtained.

[0065] (Formula) Molecular weight = aromatic series proton integrated-intensity / 5x104 (five express the number of the aromatic series proton of styrene among an equation, and 104 expresses the molecular weight of styrene.)

Example of comparison 1 azobisisobutyronitril 2.0 section styrene 100.0 section 3-mercaptopropionic acid It was dropped in 3 hours, blowing nitrogen gas into the toluene 105.5 section which heated the mixed solution of the 3.5 sections at 90 degrees C. Churning was continued at 90 more degrees C after dropping termination for 2 hours. The number average molecular weight (Mn) according to [the acid number of the resin solid content after 50% and precipitate purification (what the pitch was settled to the methanol and carried out reduced pressure drying of the precipitate at 100 degrees C for 8 hours)] to 17.5 mgKOH/g and GPC (gel permeation chromatography) in the conversion (the nonvolatile matter after taking 1g of resin liquid and benzoquinone 0.01g to a tin plate pan and carrying out reduced pressure drying at 80 degrees C for 3 hours comparatively) of the obtained resin liquid was 4,500, and molecular weight distribution (Mw/Mn) were 2.1.

[0066] When it is assumed that one carboxyl group was introduced into the piece end of the generated polymer, the molecular weight is calculated with 3,200 from the acid number of polymer solid content (refer to the following formula). Since this calculated value differed from Mn value by GPC greatly, it was suggested that the polymer which does not have carboxyl is contained in an end.

[0067] (Formula) Molecular weight = 56,100/ acid-number example 6 (example of manufacture of a block copolymer)

TEMPO The 4.7 sections V-501 5.6 section styrene 124.8 section methanol It agitated at 70

[0054] When it is assumed that one partial saturation radical was introduced into the piece end of the generated polymer, the molecular weight of a polymer is calculated with 11,200 (refer to the following formula). Since this calculated value and Mn value by GPC were almost equal, it was checked that the polymer which has a partial saturation radical at the piece end had been obtained.

[0055] (Formula)

Molecular weight = (aromatic series proton integrated-intensity / 5x104) + (integrated-intensity / 4x118 of an ethylene proton)

(Among a formula, in the number of the aromatic series proton of styrene, and 104, the molecular weight of styrene and 4 express the number of an ethylene proton, and 118 expresses [five] the molecular weight of 2-hydroxyethyl acrylate)

Example 4TEMPO The 4.7 sections V-501 5.6 section styrene It agitated at 95 degrees C for 4 hours, blowing nitrogen gas into the mixed liquor which consists of the 312.0 sections. Subsequently, it agitated at 125 degrees C for 10 hours. Conversion of the obtained resin liquid (the number average molecular weight (Mn) according to [the rate of the nonvolatile matter after taking 1g of resin liquid and benzoquinone 0.01g to a tin plate pan and carrying out reduced pressure drying at 80 degrees C for 3 hours] to GPC (gel permeation chromatography) of the resin solid content after 33% and precipitate purification (what the pitch was settled to the methanol and carried out reduced pressure drying of the precipitate at 100 degrees C for 8 hours) was 3,700, and molecular weight distribution (Mw/Mn) were 1.05.)

[0056] Then, the N-vinyl-pyrrolidone 111 section was added in the above-mentioned resin solution, and it agitated at 125 degrees C for 25 hours. The number average molecular weight (Mn) according to [conversion / (it asked by Proton NMR) / of the obtained resin liquid / styrene / the acid number of the resin solid content after 72% and precipitate purification (what the pitch was settled to the methanol and carried out time amount reduced pressure drying of the precipitate at 100 degrees C)] to 4.8 mgKOH/g and GPC (gel permeation chromatography) in 73% and N-vinyl pyrrolidone was 12,300, and molecular weight distribution (Mw/Mn) were 1.25.

[0057] When it is assumed that one carboxylic acid was introduced into the piece end of the generated polymer, the molecular weight is calculated with 12,200 from the acid number of polymer solid content (refer to the following formula). Since this calculated value and Mn value by GPC were almost equal, it was checked that the block copolymer which has carboxyl at the piece end had been obtained.

[0058] (Formula) the molecular weight = 56,100/ acid number — the resin liquid of the occasion above was heated at 100 degrees C, and the glycidyl methacrylate 7.1 section, the tetrabutylammonium bromide 2.1 section, and the toluene 161.8 section were mixed. It agitated at 100 degrees C for 8 hours, blowing air into liquid. The acid number of the resin solid content obtained after precipitate purification was 0 mgKOH/g. The integrated-intensity ratio of the aromatic series proton contained in the proton and polymer of a partial saturation radical of the glycidyl methacrylate origin by Proton NMR and the propylene proton of N-vinyl pyrrolidone was 1/440/174. Moreover, the number average molecular weight (Mn) by GPC of this resin was 12,300, and molecular weight distribution (Mw/Mn) were 1.24.

[0059] When it is assumed that one partial saturation radical was introduced into the piece end of the generated polymer, the molecular weight of a polymer is calculated with 12,400 (refer to the following formula). Since this calculated value and Mn value by GPC were almost equal, it was checked that the polymer which has a partial saturation radical at the piece end had been obtained.

[0060] (Formula)

Molecular weight = (aromatic series proton integrated-intensity / 5x104) + (integrated-intensity / 6x111 of a propylene proton)

(Among a formula, in the number of the aromatic series proton of styrene, and 104, the molecular weight of styrene and 6 express the number of a propylene proton, and 111 expresses [five] the molecular weight of N-vinyl pyrrolidone)

Example 5TEMPO 4.7 section VF-007 (notes 2) 3.9 section styrene 312.0 section methanol The

degrees C for 8 hours, blowing nitrogen gas into the mixed liquor which consists of the 30.0 sections. Subsequently, the methanol was removed carrying out a temperature up and it agitated at 125 degrees C for 20 hours. The number average molecular weight (Mn) according to [the acid number of the resin solid content after 80% and precipitate purification (what the pitch was settled to the methanol and carried out reduced pressure drying of the precipitate at 100 degrees C for 8 hours)] to 15.1 mgKOH/g and GPC (gel permeation chromatography) in the conversion (the nonvolatile matter after taking 1g of resin liquid and benzoquinone 0.01g to a tin plate pan and carrying out reduced pressure drying at 80 degrees C for 3 hours comparatively) of the obtained resin liquid was 3,700, and molecular weight distribution (Mw/Mn) were 1.10.

[0068] When it is assumed that one carboxyl group was introduced into the piece end of the generated polymer, the molecular weight is calculated with 3,700 from the acid number of polymer solid content (refer to the following formula). Since this calculated value and Mn value by GPC were almost equal, it was checked that the polymer which has carboxyl at the piece end had been obtained.

[0069] (Formula) Molecular weight = the 24.2 sections (0.027 mols of epoxy groups are contained), the tetrabutylammonium bromide 0.12 section, and the toluene 53.1 section were mixed, and the polystyrene 100 section (0.027 mols of carboxyl groups are contained) which has a carboxyl group at the piece end of the 56,100/ acid-number above which carried out precipitate purification, and epoxy resin EP-1004 (weight per epoxy equivalent: 900) by the oilized shell shrive which has an epoxy group in the both ends of resin were agitated at 105 degrees C for 8 hours. 0, 70% of solid content, and the viscosity of the acid number and epoxy value of resin liquid which were obtained were Y in the Gardner viscometer. The peak of GPC of the generated polymer is the configuration which the peak originating in EP-1004 of a raw material shifted to the amount side of giant molecules, and the peak originating in the copolymer which has a carboxyl group at EP-1004 and the piece end of a raw material was not accepted.

[0070] Example 7 (example of manufacture of a graft copolymer)

Glycidyl methacrylate 7.1 section methyl methacrylate 92.9 section azobisisobutyronitril It was dropped in 3 hours, blowing nitrogen gas into the toluene 65.0 section which heated the mixed solution of the 5.0 sections at 110 degrees C. Churning was continued at 110 more degrees C after dropping termination for 2 hours. The conversion (it asked by Proton NMR) of the obtained resin liquid was 99%.

[0071] In this resin liquid (0.05 mols of epoxy groups are contained), the polystyrene 185.8 section (0.05 mols of carboxyl groups are contained), the toluene 59.3 section, and the tetrabutylammonium bromide 0.29 section which have a carboxyl group at the piece end obtained in the example 6 were mixed, and it agitated at 110 degrees C in it for 8 hours. The acid number and epoxy value of resin liquid which were obtained were 0, solid content was 70% and viscosity was X in the Gardner viscometer.

[0072] Example 8 (example of manufacture of a block copolymer)
Methyl ethyl ketone The 8.0 sections Neopentyl glycol The 105.0 sections Trimethyl hexamethylene di-isocyanate The 231.0 sections Dibutyl rutin laurate The mixture which consists of the 0.03 sections was agitated at 80 degrees C for 10 hours, and the polyurethane which has an isocyanate radical in both ends was obtained.

[0073] In this resin liquid, the polystyrene 1,385 section (0.2 mols of hydroxyl groups are contained) and the methyl-ethyl-ketone 346 section which have a hydroxyl group were added to the piece end obtained in the example 5, and it agitated at 80 more degrees C for 8 hours. Isocyanate ** and the hydroxyl value of the obtained resin liquid were 0, solid content was 80% and viscosity was Z in the Gardner viscometer.

[0074] Example 9 (example of manufacture of a graft copolymer)
2-isocyanate ethyl methacrylate The 7.75 sections Methyl methacrylate The 92.25 sections Azobisisobutyronitril It was dropped in 3 hours, blowing nitrogen gas into the toluene 65.0 section which heated the mixed solution of the 5.0 sections at 110 degrees C. Churning was continued at 110 more degrees C after dropping termination for 2 hours. The conversion (it asked by Proton

NMR) of the obtained resin liquid was 99%.

[0075] In this resin liquid (0.05 mols of isocyanate radicals are contained), the polystyrene 346.3 section (0.05 mols of hydroxyl groups are contained), the toluene 128.4 section, and the Djibouti rutin laurate 0.05 section which have a hydroxyl group at the piece end obtained in the example 5 were mixed, and it agitated at 80 degrees C in it for 6 hours. Isocyanate == and the hydroxyl value of resin liquid which were obtained were 0, solid content was 70% and viscosity was Z1 in the Gardner viscometer.

[0076] The resin liquid 170 section (0.05 mols of epoxy groups are contained) of the copolymer obtained in the example of comparison 2 example 7, the polystyrene 160.2 section (0.05 mols of carbonyl groups are contained) which has the carboxyl group obtained in the example 1 of a comparison, the toluene 48.4 section, and the tetraethylammonium bromide 0.27 section were mixed, and it agitated at 110 degrees C for 6 hours. The acid number and epoxy value of resin liquid which were obtained were 0, and 70% and viscosity of the nonvolatile matter were very as high as Z6 at the Gardner viscometer.

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** Small print

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.